

AROMATIC AGENT

Publication number: JP1046467 (A)

Publication date: 1989-02-20

Inventor(s): KUSANO HIROSHI; MORITA TAKAMITSU; WATANABE JIYUNYA

Applicant(s): MITSUBISHI CHEM IND

Classification:

- international: **C11B9/00; A61L9/04; C09K3/00; C09K3/00; C11B9/00; A61L9/04; C09K3/00; C09K3/00;** (IPC1-7): A61L9/04; C09K3/00; C11B9/00

- European:

Application number: JP19870201563 19870812

Priority number(s): JP19870201563 19870812

Abstract of JP 1046467 (A)

PURPOSE:To enhance the lasting property of aromatic effect and to improve moldability, by a method wherein a porous resin imprinted with a fragrance component is added to and kneaded with a thermoplastic resin and the resulting mixture is molded. **CONSTITUTION:**A porous resin impregnated with a fragrance component is added to and kneaded with a thermoplastic resin and the kneaded mixture is molded. As the porous resin, a porous crosslinked copolymer obtained by polymerizing a monomer having at least one vinyl group in the molecule thereof and a monomer having at least two vinyl groups can be designated. The pore volume of the porous resin is within a range of 0.1-5.0ml/g and the particle size thereof is pref. 0.1-1,000 μ m.; The composition ratio of the porous resin impregnated with the fragrance component and the thermoplastic resin is optimized from the aspect of good compatibility and good moldability and pref. within a range of 0.1:99.9-50:50.

Data supplied from the *esp@cenet* database — Worldwide

モノマーとしては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、 α -クロロスチレン、 α -メチルクロロスチレン等のスチレン誘導体、アクリル酸、メタクリル酸等のビニル基を有する脂肪族類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸グリシジル等のビニル基を有する脂肪族エステル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル類、酢酸ビニルなどを挙げる事ができる。

一方、分子内に少なくとも2つのビニル基を有するモノマーとしては、ジビニルベンゼン、ジビニルエチルベンゼン等のジビニルベンゼン誘導体類、エチレンジリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレンジリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレンジリコールジ(メタ)アクリレート等のモノ或いはポリエチレンジリ

ダイヤイオン[®] H P 1 0、H P 2 0、H P 3 0、H P 4 0、H P 5 0 (細孔容積 (cc/g) 各 0.890、1.077、0.990、0.687、0.874 いずれも三菱化成工業株式会社製造及び販売)

香料としては、比較的沸点が高く多孔性の樹脂に対して含浸されるものであり、かつ最終成型時に化学変化を受けにくいものであればいずれのものをも用いることができる。たとえば、ローズ、レモン、ジャスミン、パイオレット、スズラン、カンモクセイ、スイカズラ、クチナシ、カーネーション、カトレア、ターミネント、ラベンダー、ブーケ、キョーチャクトウ等の香りを有する天然または合成の香料が用いられる。また、人工的に調製、調香される香料も使用することができ

また多孔性の樹脂への香料成分の含浸は固体または液体を振盪させて行なりが、低沸点溶媒例えばセトン、メタノール、エタノール、エチルエーテルにより香料成分を溶めた状態で含

(発明が解決しようとする問題点)
しかしながら、これらの芳香剤にあつては、素材の種類が限定されるため、芳香剤の形態等に制限があり商品の形態が限られてしまうと賣り欠点を有している。

また、これらの限定された素材を使用した芳香剤では香料成分の保持力が弱く、香料成分の放出が初期に大きく数日の期間で香料成分が揮散してしまふという欠点を有している。

(問題点を解決するための手段)
すなわち、本発明は、香料成分を含浸させた多孔性樹脂を熱可塑性樹脂に添加し、混練し、七して成型することにより製造する芳香剤を要旨とする。

多孔性の樹脂としては、分子内に少なくとも1つのビニル基を有するモノマーと、少なくとも2つのビニル基を有するモノマーとを重合して得られる多孔性の架橋共重合体を挙げる事ができる。

分子内に少なくとも1つのビニル基を有する

コールジ(メタ)アクリレート類、トリメチロールプロパントリメタクリレート等の分子内に3つのビニル基を有するモノマー類などを挙げることができる。

本発明の多孔性の樹脂の製造方法としては、分子内に少なくとも1つのビニル基を有するモノマーと分子内に少なくとも2つのビニル基を有するモノマーとを公知の方法により、例えばラジカル重合開始剤の存在下、重合ポリマーに対して黄褐色でありかつ重合反応に対して不活性であるような溶媒(たとえばアルコール類、炭化水素類等)を共存させて重合させることにより得ることが出来る。

また、多孔性を付与させる重合方法としては、例えばポップコーン重合法、懸濁重合法等が用いられる。

本発明に使用する多孔性の樹脂としては、 $0.1 \sim 5.0 \text{ ml/g}$ の細孔の細孔容積を有するものを挙げる事ができる。

本発明に使用し得る多孔性の樹脂としては、

⑨ 日本国特許庁(JP) ⑩ 特許出願公開
⑪ 公開特許公報(A) 昭64-46467

⑫ 識別記号 ⑬ 特許請求の範囲 ⑭ 発明の名称
A 61 L 9/04 ⑮ 発明の名称 芳香剤
C 09 K 3/00 ⑯ 発明の名称 芳香剤
C 11 B 9/00 ⑰ 発明の名称 芳香剤

⑱ 発明者 草野 裕志 ⑲ 発明者 森田 高光 ⑳ 発明者 渡辺 純哉
㉑ 出願人 三菱化成株式会社 ㉒ 出願人 三井物産株式会社 ㉓ 代理人 長谷川 一
㉔ 代理人 長谷川 一

従来、芳香剤としては、香料を液体又は、固体のまゝ、もしくは適当な希釈剤で希釈し、自然気化、塗布、噴霧する方法等で使用されるものが多かった。しかしこれらの方法では、芳香の持続時間が短かく、かつ使用目的によっては、成型性が悪いという欠点があった。

さらに持続性や成型性を改良した芳香剤としては、香料成分を天然素材の有機高分子に含浸し、混練したもの为主として研究され、また製造販売されている。

また、予め香料等を含浸吸着させた無機多孔性担体を、合成樹脂担体に混入することにより、芳香に永続性を有する発泡体(特開昭54-30261号)、あるいは香料を吸着させた炭素とポリオレフィン系樹脂とから得られた成型体の表面に芳香抑制効果を有する有機層を設けて、長期間芳香を持続させるようにした芳香剤(特開昭54-70373号)等が提案されている。

また、脱臭化のための技術として種々の香料成分を含浸した数多くの芳香剤が研究され、また製造販売されている状況にある。

浸させる方法も用いられる。

多孔性の樹脂に香料成分を接触させた後に残る香料成分の除去は、戸過による香料溶液の分離後送風乾燥あるいは真空乾燥等の方法により行なえばよい。

本発明で用いられる熱可塑性樹脂としては、いずれのものも用いることができるが例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリブタジエン、ポリイソプレン等の付加重合分子、ポリアミド、ポリエステル等の重縮合高分子などを用いることができる。

また、これらの混合せからなる熱可塑性樹脂の共重合物或いは混合物をも用いることができる。

本発明で使用する多孔性の樹脂に香料成分を含ませたものを熱可塑性樹脂に添加し、融解、成型する方法としては通常の成型方法を用いることができる。たとえば押出し成型或いは射出成型の如き方法が用いられる。これらの成型の

— 7 —

実施例 /
〔香料成分の含浸〕
マクロポラス型のジビニルベンゼンにより架橋したポリスチレンビーズ、ダイイイオン® HP 20 (三聚化成型株式会社製造、細孔径: 1.077 mm²/g) 20 g に、レモンの香料 D-リモネン 50 g を室温で接触させることにし、より含浸し3時間放置した。戸過により未含浸の香料成分を除去し、5時間送風乾燥し、香料含浸樹脂 49.4 g を得た。得られた樹脂は、樹脂 1 g 当り 1.47 g の香料が含まれていた。
〔混練及び押出し〕
ポリエチレン (ダイイポリマー株式会社製造、三菱ポリエチレン、FW 200) 450 g 以上記で得られた香料含浸樹脂 50 g を加えたものをチップ蒸気雰囲気下 160℃ で内径 30 mm のノード型押出し成型機を用いて混練後、直径 7 mm のチップを得た。
〔プレス〕
押出し成型により得た芳香剤原料を、縦 10 cm、

— 9 —

条件は、熱可塑性樹脂の有する成型温度により行えばよい。

また多孔性の樹脂に香料成分を含浸させたものと熱可塑性樹脂との組成比はそれぞれの配合の相溶性の良さ、成型性の良さ等により最適化されるが一般的には 0.1 : 99.9 から 50 : 50 の範囲が用いられる。

また多孔性樹脂の粒径としては 0.1 ~ 1000 μm の大きさのものを挙げることができる。この粒径はあらかじめ混練前に調整するか或いは成型時の混練時に調整することにより達成される。

成型する芳香剤はビーズ状、粉末状、板状、膜状、練練状等いかなる形態でもよいが、この形状は用途、目的に応じて採用すればよい。例えば造花、人工芝、玩具、住毛用材料等の幅広い用途に使用することができる。

〔実施例〕

次に実施例により本発明を説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

— 8 —

縦 10 cm、厚さ 3 mm の板状にプレス成型を行なった。プレス成型は第 1 表の条件でホットプレスを行ない、次いでコールドプレスをを行った。

第 1 表

	温度	圧力	時間
ホットプレス	190℃	30 kg/cm ²	1 分間
コールドプレス	25℃	50 kg/cm ²	5 分間

得られた板状芳香剤は室温で放置した場合、半年間にわたり芳香を有し、3 か月後においても初期と同等の芳香を有していた。

実施例 2

実施例 1 と同様にして第 2 表に示す組み合わせにより芳香剤を製造した。

— 465 —

— 10 —

第 2 表

実験番号	多孔性樹脂	香 料	熱可塑性樹脂	成 型
1	ダイイイオン HP 20	オズミナール	ノバミッド 1010J 三聚化成型樹脂製	射出
2	ダイイイオン HP 40	ローズ P	ノバテック P 4300J 三聚化成型樹脂製	射出
3	ダイイイオン HP 50	ローズ P	ユニベレット RY 523 ユニベレット(特製)	射出

得られた板状芳香剤は室温で放置した場合、半年間にわたり芳香を有し、3 か月後においても初期と同等の芳香を有していた。

〔発明の効果〕

本発明の芳香剤は、芳香効果の持続性が高く、かつ成型性が良好である。

— 11 —

— 466 —